

HUMIDITY SENSING ELEMENT

Patent Number: JP4250351
Publication date: 1992-09-07
Inventor(s): SAKAMOTO TETSUYA; others: 01
Applicant(s):: KURABE:KK; others: 02
Requested Patent: ☐ JP4250351
Application Number: JP19910060822 19910125
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/22 ; G01N27/12
EC Classification:
Equivalents: JP3078587B2

Abstract

PURPOSE:To provide a humidity sensing element which can be used continuously for a long time without requiring any complex circuit by forming on a silicon wafer such polyimide resin the capacity value of which varies much with relative humidity and reverts to its initial value even if the resin is left in high- humidity atmosphere at high temperatures for a long time and then returned to a low-humidity state.

CONSTITUTION:An ohmic contact electrode 1 is formed on the reverse face of an N-type silicon wafer 2. Polyimide resin is applied to the surface of the silicon wafer and dried and a solvent is removed therefrom and then the resin is heated and hardened to form a polyimide humidity-sensing film 3. The polyimide resin is soluble in an organic polar solvent obtained by the polymerization and formation into imide of a biphenyl tetracarboxylic acid group and an aromatic diamine group. Then an upper electrode 4 is formed and a semiconductor substrate is cut into an opening of chip size 5mm in diameter and upper and lower electrode takeout lead wires 5, 6 are attached to the respective portions of the substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-250351

(43) 公開日 平成4年(1992)9月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/22	A	7363-2 J		
27/12	K	7363-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-60822

(22) 出願日 平成3年(1991)1月25日

(71) 出願人 000129529

株式会社クラブ

静岡県浜松市高塚町4830番地

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(71) 出願人 591059102

山本 達夫

宮城県仙台市青葉区角五郎1丁目6-26

(72) 発明者 坂本 哲野

静岡県浜名郡可美村高塚4830番地 株式会社クラブ内

(74) 代理人 弁理士 井ノ口 壽

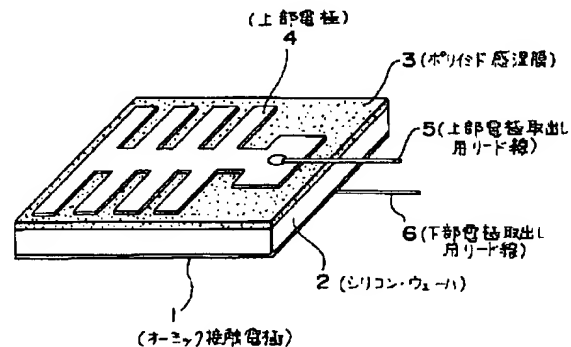
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿度検知素子

(57) 【要約】

【目的】 相対湿度に対する容量値の変化が大きく、高温高温の雰囲気中に長時間放置後、低温状態に戻しても容量値が初期値に復するポリイミド樹脂をシリコン・ウェーハ上に形成することにより複雑な検知回路を要せず、長時間連続して使用できる湿度検知素子を得る。

【構成】 N型シリコン・ウェーハ2の裏面にオーミック接触電極1を形成する。シリコン・ウェーハ表面にポリイミド樹脂を塗布し乾燥させて溶媒を除去した後、加熱硬化させポリイミド感湿膜3を形成する。ポリイミド樹脂はビフェニルテトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類から重合およびイミド化することにより得られた有機極性溶媒に可溶なものである。そして、上部電極4を形成し、半導体基板をチップサイズ5mm口に切断し、上部および下部電極取出し用リード線5および6を取り付ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビフェニルテトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類から重合およびイミド化することにより得られた、有機極性溶媒に可溶なポリイミド樹脂を半導体基板上に感湿材として形成し、その上に電極薄膜層を形成して成る湿度検知素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイミド膜の静電容量値の変化により、雰囲気中の相対湿度を検知する湿度検知素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 静電容量型の湿度検知素子は、2つの電極間に感湿材の薄膜を配置した構造を成し、前記感湿材の薄膜中に吸着した水分量により誘電率が変化し、容量値が変化することを利用したものである。この種の湿度検知素子は、湿度の変化に対する応答速度が速く、特に低湿度での測定精度が高いところから、一般の空調用、産業用または計測用として広く使用されている。この湿度検知素子の感湿材としては、有機高分子膜、金属酸化物膜等があげられる。このうち金属酸化物膜は吸水率が小さく、湿度に対する容量値変化が小さいものが多く、検知のための回路が複雑になるという欠点がある。これに対し有機高分子膜は吸水率の大きな樹脂を選べば湿度に対する容量値変化を大きくでき、また成膜も容易であるという利点がある。

【0003】 しかし、有機感湿材は感湿特性面において相対湿度に対する静電容量の変化が必ずしも直線的に変化せず、低湿度域あるいは高湿度域で直線よりずれるものが多い。そのため実用的な感湿材としては広範囲に亘り静電容量の変化が直線的になるものが望まれている。さらに、同じ湿度の状態において周囲温度の変化にしたがって静電容量の値が変化する、いわゆる温度依存性を持たないものおよび高温高湿度の雰囲気中では感湿膜に水分が吸着し、低湿度の雰囲気になると吸着した水分が容易に脱離し静電容量値が初期値に復帰するものが望まれている。

【0004】 有機高分子のうちポリイミド樹脂は耐熱性、耐溶剤性、耐寒性だけではなく電気的特性においても優れており、また、1～3%の適当な吸水率を示す感湿材として注目されている。上述のポリイミド樹脂を用いた容量型湿度検知素子は特開昭63-58249号公報、特開平2-140653号公報に記載されている。これらの発明に用いられるポリイミド樹脂は、一般的なポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸として有機極性媒体に溶解されたポリイミド樹脂を用いている。この湿度検知素子はポリイミド樹脂を感湿材としているため、相対湿度に対する容量値変化が直線的で温度依存性が小さく、高温における使用が可能などの種々の特長を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記湿度検知素子は、高温高湿度の雰囲気中に長時間放置すると、感湿材中に水分子が吸着し、脱離し難くなり容量値が大きくなり、低温状態にしても初期値に復さないことがある。この点について、一般的なポリイミド樹脂では40℃-90%RHの雰囲気中に120時間放置したときの容量値は、相対湿度に換算し20%RH以上変化する。これに対し、特開平2-140653号公報に記載されている湿度検知素子では、10%RH前後の変化となり、やや改善されているものの実用上必ずしも満足すべきものではない。一方では、前記高温高湿度の雰囲気に放置した場合の経時変化が少ない素子は、相対湿度に対する容量値変化が小さいことから容量値を検出する回路が複雑となるという欠点がある。本発明の目的は上記欠点を解決するもので、相対湿度に対する容量値変化が大きく、高温高湿度の雰囲気中に長時間放置した後、低温状態にしても容量値が初期値に復帰する湿度検知素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記の目的を達成するために、本発明による湿度検知素子は、半導体基板上に感湿材、電極薄膜層を順次形成して成る湿度検知素子において、感湿材としてビフェニルテトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類から重合およびイミド化することにより得られた有機極性溶媒に可溶なポリイミド樹脂を用いて構成されている。

【0007】 本発明において感湿材として使用されるポリイミド樹脂のビフェニルテトラカルボン酸類としては、例えば3・3', 4・4' ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物、2・3, 3'・4' ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物などが挙げられる。芳香族ジアミン類としては、例えばフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。また、有機極性溶媒としては、例えばN, N-ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル2ピロリドン、N-ビニル2ピロリドン、ヘキサメチレンスルホキシド、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0008】

【作用】 ビフェニルテトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類から重合およびイミド化することにより得られた、有機極性溶媒に可溶なポリイミド樹脂を感湿材とする本発明による湿度検知素子は、ポリイミド樹脂が基板上に成膜されると微細な多孔質構造を形成し水分子の吸脱着が容易になされるので、一般的なポリアミック酸として有機極性溶媒に溶解するポリイミド樹脂を感湿材とする従来の湿度検知素子に比べ、高温高湿度雰囲気に放置した

時、容量値の増加が少なく経時変化が少ない。また、その湿度に対する容量値変化も実用上十分に大きい。

【0009】

【実施例】以下、図面を参照して本発明をさらに詳しく説明する。図1は本発明による湿度検知素子の実施例を示す斜視図である。まず、表面研磨された抵抗率 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のN型シリコン・ウェーハ2の裏面に、金を約 5000 \AA 全面真空蒸着する。その後熱処理を施し、オーミック接触電極1を形成する。次にシリコン・ウェーハ2を充分脱脂・洗浄した後、表面側の酸化シリコン膜をエッチング処理により除く。

【0010】一方、ポリイミド樹脂を適当な粘度に調整し、スピンナーを用いて上記シリコン・ウェーハ表面に塗布した後、乾燥させて溶媒を除去する。そして、加熱硬化させてポリイミド感湿膜3を形成する。加熱硬化の条件は、メーカー指定の条件を参考にそれぞれのポリイミド樹脂での最適条件を決定した。

ポリイミド樹脂の膜厚は、厚すぎると容量値が小さくなり、また薄い場合には膜自体の抵抗値が小さくなり等価回路的に静電容量と並列に形成される抵抗の値が下がりいずれの場合も信号処理上の不都合を来す。一般に $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の厚さが適当である。

【0011】次に、上部電極4は櫛形のメタルマスクを用いて金を真空蒸着して形成する。金の膜厚は厚すぎると水分が透過しないため、 $100 \sim 200 \text{ \AA}$ の厚さにする。そして半導体基板をスクライバーによりチップサイズ 5 mm 口に切断し、上部電極取出し用リード線5および下部電極取出し用リード線6を取り付け素子を完成させる。ポリイミド樹脂として5種類を選び、上記の手順によって湿度検知素子5種を表1のように作製した。

【0012】

【表1】

	ポリイミド樹脂 種類	容量値 (PF)		容量変化率%
		20% RH	80% RH	
比較例 1	ポリイミド A	248.5	291.5	1.17
" 2	ポリイミド B	262.3	298.5	1.14
" 3	ポリイミド C	224.1	242.4	1.08
実施例 1	ポリイミド D	255.7	299.2	1.17
" 2	ポリイミド E	241.9	283.8	1.17

※ 80% RHの容量値 / 20% RHの容量値

【0013】表1中のポリイミドA、Bは、芳香族テトラカルボン酸類がピロメリット酸であるイミド化処理が必要なポリアミック酸型のポリイミド樹脂。ポリイミドCは、芳香族テトラカルボン酸類がピフェニルテトラカルボン酸であるイミド化処理が必要なポリアミック酸型のポリイミド樹脂。ポリイミドD、Eは、芳香族テトラカルボン酸類がピフェニルテトラカルボン酸である有機極性溶媒に可溶なポリイミド樹脂である。なお、ポリイミドD、Eはそれぞれ芳香族ジアミン類が異なる。作製した湿度検知素子の感湿特性を 25°C で湿度を20% RH、80% RHとして、その時の容量値をLCRメーターで測定した結果を表1に示す。測定周波数は 1 KHz である。また、 $25^\circ\text{C} - 60\% \text{ RH}$ の雰囲気中で素子の容量値をLCRメーターで測定した後、 $40^\circ\text{C} - 90\% \text{ RH}$ の雰囲気中に200時間放置し、再び $25^\circ\text{C} - 60\% \text{ RH}$ の雰囲気中で素子の容量値を測定し、その変化量を測定した結果を表2に示す。

【0014】

【表2】

(高温放置での経時変化)

	変化量
比較例 1	+18.5
" 2	+23.2
" 3	+10.8
実施例 1	+4.6
" 2	+3.5

【0015】表2中では変化量をそれぞれの素子の湿度に対する変化率より計算し、相対湿度変化として示した。なお、上部電極に対する保護のため水分透過が容易な薄膜、例えば厚さ $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ 程度の薄膜を上部電極上に設けてもよい。保護膜の材質は水分が透過容易であればなんでも良く、例えばポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、アセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、ポリイミド樹脂などが挙げられる。

【0016】表1および表2に示されるように、比較例1、比較例2は容量値の相対湿度に対する変化率が大きい、 $40^\circ\text{C} - 90\% \text{ RH}$ 中に放置した場合の変化も大きく経時変化に問題のあることが理解できる。比較例3は $40^\circ\text{C} - 90\% \text{ RH}$ に放置した時の経時変化が比較例

1. 比較例2に比べ小さいが、容量値の相対湿度に対する変化率も小さく使用し難い。これに対し、実施例1、実施例2は、容量値の相対湿度に対する変化率が大きく、40℃-90%RH中に放置した場合の変化も小さく安定していることが分かる。

【0017】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明は感湿材としてビフェニルテトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類から重合およびイミド化することにより得られた有機極性溶媒に可溶なポリイミド樹脂を用いているので、相

10

せず、長時間連続して使用できる湿度検知素子を実現できる。

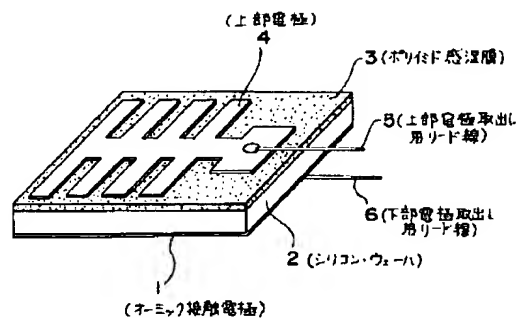
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による湿度検知素子の実施例を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 オーミック接触電極
- 2 シリコン・ウェーハ
- 3 ポリイミド感湿膜
- 4 上部電極
- 5 上部電極取出し用リード線
- 6 下部電極取出し用リード線

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 兼堀 正史
静岡県浜名郡可美村高塚4830番地 株式会
社クラベ内